

549904

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 9 月 30 日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/083150 A1

(51) 国際特許分類⁷: C04B 38/00,
B01J 2/10, F16D 69/02, C22C 1/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003663

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-77971 2003 年 3 月 20 日 (20.03.2003) JP
特願2003-77972 2003 年 3 月 20 日 (20.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 矢崎
総業株式会社 (YAZAKI CORPORATION) [JP/JP]; 〒
108-8333 東京都 港区 三田一丁目 4 番 2 8 号 Tokyo
(JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 孝幸
(KATO, Takayuki) [JP/JP]; 〒410-1194 静岡県 裾野市
御宿 1 5 0 0 番地 矢崎部品株式会社内 Shizuoka (JP).

江頭 誠 (EGASHIRA, Makoto) [JP/JP]; 〒852-8521 長
崎県 長崎市 文教町 1-1 4 長崎大学内 Nagasaki (JP).
清水 康博 (SHIMIZU, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒852-8521 長
崎県 長崎市 文教町 1-1 4 長崎大学内 Nagasaki (JP).
兵頭 健生 (HYODO, Takeo) [JP/JP]; 〒852-8521 長崎
県 長崎市 文教町 1-1 4 長崎大学内 Nagasaki (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-
6013 東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森
ビル 1 3 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

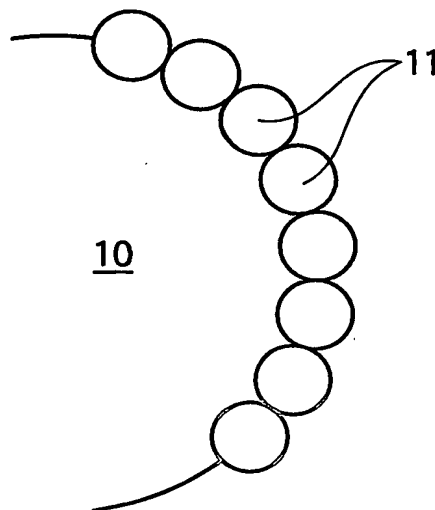
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

[続葉有]

(54) Title: CERAMICS HOLLOW PARTICLES, COMPOSITE MATERIAL CONTAINING CERAMICS HOLLOW PARTICLES
AND SLIDING MEMBER

(54) 発明の名称: セラミックス中空粒子、セラミックス中空粒子含有複合材料及び摺動部材



(57) Abstract: (1) Ceramic hollow particles, characterized in
that they have a hollow structure being formed with a porous
shell layer prepared through the mutual joining of ceramic fine
particles, have an average particle diameter of 10 to 100 μ m,
and exhibit a strength at break of 5×10^4 MPa or more; (2)
a composite material which comprises a parent material and,
dispersed therein, ceramic hollow particles which have a hollow
structure being formed with a porous shell layer prepared through
the mutual joining of ceramic fine particles, characterized in that
the above ceramic hollow particles are prepared by sintering a
precursor formed by a method wherein the ceramic fine particles
cover resin particles in such a manner that a part of the ceramic
fine particles are buried in the resin particle; and (3) a sliding
member comprising the above composite material containing
ceramic hollow particles.

(57) 要約: 本発明は、(1)セラミックス粉末同士が結合した
多孔質殻層で形成される中空構造をなし、かつ平均粒径が
10~100 μ mで、破断強度が 5×10^4 MPa以上であるセラミッ
クス中空粒子、(2)母材中に、セラミックス粉末同士が結
合した多孔質殻層で形成されるセラミックス中空粒子が

分散したセラミックス中空粒子含有複合材料であって、前記セラミックス中空粒子が、樹脂粉末を前記セラミッ
クス粉末の一部が埋め込まれた状態で被覆してなる前駆体を焼結して得られた中空粒子であるセラミックス中空粒子
含有複合材料、(3)前記セラミックス中空粒子含有複合材料からなる摺動部材を提供する。

WO 2004/083150 A1



NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

セラミックス中空粒子、セラミックス中空粒子含有複合材料及び摺動部材

<技術分野>

本発明は、セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層で形成される中空構造をなすセラミックス中空粒子、前記セラミックス中空粒子が母材中に分散したセラミックス中空粒子含有複合材料、並びに前記セラミックス中空粒子含有複合材料からなる摺動部材に関する。

<背景技術>

従来より、材料の軽量化や強度の増強等を目的として、金属等の母材にセラミックス粒子を分散させた複合材料が広く使用されている。また、今日では、さらなる軽量化のために、セラミックス粉末同士が結合して略球状の多孔質殻層を形成し、内部を中空としたセラミックス中空粒子も使用されるようになってきている。例えば、特開 2002-356754 号公報や特開 2001-348633 号公報には、アルミニウム（合金）等の金属母材に、アルミナやシリカ、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素等の中空粒子を、必要に応じて金属繊維や無機繊維等とともに分散させたものが知られている。

このセラミックス中空粒子は、芯材となる大径の樹脂粉末の全面を、樹脂粉末よりも小径のセラミックス粉末からなる粉末層で被覆した前駆体を形成し、前駆体から樹脂粉末を除去するとともに、セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層を形成して一般に得られる。具体的には、特開平 10-258223 号公報に記載されているように、吸水膨潤した高吸水性ポリマー粉末と、セラミックス粉末とを接触させて高吸水性ポリマー粉末の全表面にセラミックス粉末による粉末層を形成して前駆体とし、この前駆体を高温乾燥あるいは焼成することにより高吸水性ポリマーを除去して中空構造としたセラミックス中空粒子が知られている。

しかしながら、従来のセラミック中空粒子の製造方法では、図 8 に模式的に示

すように、樹脂粉末 10 の表面にセラミックス粉末 11 が付着しているだけであるため、高温乾燥や焼成の際に、セラミックス粉末 11 が樹脂粉末 10 から容易に剥がれ落ち、粉末層を均一に保持し難いという問題がある。しかも、高温乾燥や焼成により樹脂粉末 10 が熱膨張したり、気化したりするため、セラミックス粉末 11 が外方に向かう圧力を受けて粉末層が崩壊し易くなる。このようなセラミックス粉末 11 の剥離や粉末層の崩壊の結果、均質な多孔質殻層が形成されず、セラミックス中空粒子の強度低下を招いている。また、このようなセラミックス中空粒子を含有した複合材料も機械的に十分なものとなり難い。

また、今日では、軽量化をさらに進めるために、粒径が $100\ \mu\text{m}$ 以下、更には $20\ \mu\text{m}$ 以下という微細なセラミックス中空粒子への要望も高くなってきており、そのためには数 μm あるいはサブミクロンオーダーのセラミックス微粉末の使用が余儀なくされる。しかし、このようなセラミックス微粉末による均一な粉末層を維持し、良好な多孔質殻層を形成するのは、さらに困難を極める。

複合材料でもセラミックス中空粒子の充填密度を高めることが要求されており、そのためにはセラミックス中空粒子のより微細化が必須であるが、上記の問題のために対応しきれていない。

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、セラミックス粉末同士の結合力が強く、均質で強固な多孔質殻層を有するセラミックス中空粒子を提供することを目的とする。また、本発明は、均質で強固な多孔質殻層を有するセラミックス中空粒子を含有し、高強度のセラミックス中空粒子含有複合材料、並びに前記セラミックス中空粒子含有複合材料からなり、耐摩耗性が長期にわたり維持される摺動部材を提供することを目的とする。

<発明の開示>

上記目的を達成するために、本発明は下記を提供する。

(1) セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層で形成される中空構造をなし、かつ平均粒径が $10 \sim 100\ \mu\text{m}$ で、破断強度が $5 \times 10^4\ \text{MPa}$ 以上であることを特徴とするセラミックス中空粒子。

(2) 前記多孔質殻層の平均厚みが、 $2 \sim 60 \mu\text{m}$ であることを特徴とする上記(1)に記載のセラミックス中空粒子。

(3) 前記セラミックス粉末が、粒径及び／または種類の異なる粉末からなる混合粉末であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のセラミック中空粒子。

(4) 母材中に、セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層で形成されるセラミックス中空粒子が分散したセラミックス中空粒子含有複合材料であって、

前記セラミックス中空粒子が、樹脂粉末を前記セラミックス粉末の一部が埋め込まれた状態で被覆してなる前駆体を焼結して得られた中空粒子であることを特徴とするセラミックス中空粒子含有複合材料。

(5) 前記セラミックス中空粒子が、上記(1)～(3)の何れか1項に記載のセラミックス中空粒子であることを特徴とする上記(4)に記載のセラミックス中空粒子含有複合材料。

(6) 前記母材が金属であることを特徴とする上記(4)または(5)に記載のセラミックス中空粒子含有複合部材。

(7) 上記(4)～(6)の何れか1項に記載のセラミックス中空粒子含有複合材料からなることを特徴とする摺動部材。

<図面の簡単な説明>

図1は本発明のセラミックス中空粒子の製造に好適な製造装置の構成を説明する模式図、図2は図1に示す製造装置により得られる、樹脂粉末とセラミックス粉末とからなる前駆体を模式的に示した図、図3は実施例において中空粒子の多孔質殻層の破断強度を測定するために用いた測定装置を示す模式図、図4は実施例で得られた、各中空粒子の破断強度の測定結果を示すグラフ、図5は実施例において耐摩耗性を評価するために用いた試験片を示す断面図(A)及び上面図(B)、図6は実施例における耐摩耗性の評価方法を説明するための模式図、図7は実施例で得られた、耐摩耗性の評価結果を示すグラフ、図8は従来のセラミックス中空粒子の製造方法を説明するための図であり、樹脂粉末とセラミックス粉末とか

らなる前駆体を模式的に示した図である。

また、図中の符号 1 は圧接混合装置、2 はチャンバ、3 はインナー、4 はスクレーパー、5 は混合粉末、10 は樹脂粉末、11 はセラミックス粉末、20 は測定装置、21 は台座、22 は六角レンチ、23 はプッシュプルゲージ、30 は中空粒子、40 はエポキシ樹脂、50 はアルミナ中空粒子含有アルミニウム合金複合材料、60 は摩耗輪である。

< 発明を実施するための最良の形態 >

以下、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。

(セラミックス中空粒子)

本発明のセラミックス中空粒子は、セラミックス粉末同士が結合して多孔質殻層を形成して中空構造を形成したものであるが、多孔質殻層を均質で厚く形成し、高強度にするために、以下に示す方法で製造される。

製造は、図 1 に示す構成の圧接混合装置 1 を用いて行う。この圧接混合装置 1 は、回転自在でドラム状を呈するチャンバ 2 の中心軸に、インナー 3 とスクレーパー 4 とを所定距離おいて配設し、セラミックス粉末と樹脂粉末との混合粉体 5 を投入し、チャンバ 2 を回転させる構成とされている。インナー 3 は、混合粉体 5 の取り入れ及び送り出しを円滑に行えるように、チャンバ 2 の内壁と対向する側の面が断面略半円状を呈しており、またチャンバ 2 の内壁との間で僅かな隙間を形成している。このような構成の圧接混合装置 1 として、例えばメカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン(株)製 AM-15F）が知られている。

上記の圧接混合装置 1 では、混合粉末 5 を投入してチャンバ 2 を高速で矢印方向に回転させることにより、混合粉末 5 が遠心力によりチャンバ 2 の内壁に押し付けられ、次いでインナー 3 とチャンバ 2 の内壁との隙間を通過する際に剪断力により樹脂粉末 10 とセラミックス粉末 11 とが相互に押し付け合い（圧接）、セラミックス粉末 11 の一部が樹脂粉末 10 の表面に埋め込まれる。そして、インナー 3 を通過した混合粉末 5 はスクレーパー 4 により削り取られ、同様のプロセスが繰り返し行われ、最終的に、図 2 に示したように、樹脂粉末 10 の全表面を

覆うようにセラミックス粉末 11 の一部が埋め込まれた前駆体を得られる。このような埋め込み状態を有する前駆体は、その後の焼成や高温乾燥の際にセラミックス粉末 11 が樹脂粉末 10 から剥れ落ちることがなく、被覆状態を良好に維持したままセラミックス粉末同士が結合し、セラミックス粉末 11 からなる均質で厚い、強固な多孔質殻層が形成される。尚、セラミックス粉末 11 の樹脂粉末 10 への埋込量としては、高温乾燥や焼成の際の剥離防止をより確実にするために粉末体積の 50～80% 程度が好ましく、処理時間やチャンバ 2 の内壁とインナー 3 との隙間を適宜調整する。

上記の圧接混合に際して、チャンバ 2 を加熱してもよい。加熱により樹脂粉末 10 が軟化し、セラミックス粉末 11 が埋め込み易くなる。但し、インナー 3 による押圧作用により若干発熱するため、特に時間の短縮等の必要がない場合には、常温で行うことができる。

また、混合粉末 5 における樹脂粉末 10 とセラミックス粉末 11 との混合比は特に制限されるものではなく、それぞれの粒径にもよるが、例えば樹脂粉末 10 とセラミックス粉末 11 とを重量比で等量ずつ投入すればよい。

上記の圧接混合により得られた樹脂粉末 10 とセラミックス粉末 11 との前駆体を、次いで高温乾燥または焼成し、樹脂粉末 10 を消失させるとともに、セラミックス粉末 11 同士を結合させる。高温乾燥は、樹脂粉末 10 が高吸水性樹脂である場合に採用され、例えば赤外線やマイクロ波等を照射することにより実施できる。一方、焼成は、樹脂粉末 10 が高吸水性樹脂であっても、他の樹脂であっても適用することができる。それぞれの処理条件は、樹脂粉末 10 が完全に消失させるのに十分な温度、時間を、樹脂の種類に応じて適宜設定する。また、焼成の場合は、セラミックス粉末 11 同士を焼結させてより強固な多孔質殻層を形成することができる。従って、焼成条件は、セラミックス粉末 11 の種類に応じて、その焼成温度や焼成時間を適宜設定する。

上記高温乾燥または焼成により本発明のセラミックス中空粒子が得られるが、高温乾燥または焼成に際してセラミックス粉末 11 が樹脂粉末 10 から剥がれ落ちることがないことから、均質で厚く、強固な多孔質殻層が形成される。具体的

には、後述する実施例にも示すように、平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の微粉末であり、多孔質殻層の平均厚が $2 \sim 60 \mu\text{m}$ と厚く、破断強度で $5 \times 10^4 \text{MPa}$ 以上の高強度となる。また、平均粒径については、樹脂粉末10の粒径により調整することができる。

尚、本発明において、樹脂粉末10及びセラミックス粉末11の種類には制限がないが、使用可能な樹脂及びセラミックスをそれぞれ以下に例示する。

高吸水性樹脂として、例えば、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体のケン化物、架橋ポリビニルアルコール変性物、部分中和ポリアクリル酸塩架橋体、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、無水マレイン酸グラフトポリビニルアルコール架橋体、エチレン-ビニルアルコール系重合体等が挙げられる。また、特公昭49-43395号公報、特公昭53-46199号公報、特公昭55-21041号公報、特公昭53-13495号公報、特公昭55-19243号公報、特公昭60-25045号公報、特開昭54-20093号公報、特開昭55-84304号公報、特開昭56-91837号公報、特開昭56-93716号公報、特開昭56-161408号公報、特開昭58-71907号公報、特開昭56-36504号公報、特開昭57-21405号公報、特開昭61-87702号公報、特開昭61-157513号公報、特開昭62-62807号公報、特開平2-49002号公報等に記載の高吸収性樹脂、さらには特開昭58-180233号公報、特開昭58-117222号公報、特開昭58-42602号公報等に記載の加工処理された高吸水性樹脂も使用できる。

また、高吸水性樹脂以外の樹脂としては、球状高分子であるポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン等を使用することができる。

一方、セラミックスとしては、各種の酸化物や窒化物、炭化物が一般的である。一般鉱物であってもよく、例えばシャモット、珪砂、陶石、長石、ムライト、コーディエライト、アパタイト、スラグ、シラス、フライアッシュ等を使用することができる。また、セメント類も使用可能であり、例えばポルトランドセメント、

アルミナセメント、急硬高強度セメント、膨張セメント、酸性リン酸塩セメント、コロイドセメント、焼セッコウ、石灰スラグセメント、高炉セメント、高硫酸塩スラグセメント、キーンズセメント、石灰シリカセメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、ケイ酸ナトリウム系セメント、ケイ酸カリウム系セメント、水ガラス、オキシクロライドセメント、リン酸セメント等が挙げられる。

セラミックス中空粒子の粒径は、特に制限されるものではないが、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ が適当である。

また、セラミックス粉末は組成の異なる複数種を併用することもでき、さらに粒径の異なる複数種を併用することもできる。特に、粒径の異なる複数種を併用した場合、樹脂粉末10との圧接混合の際に大径粉末の隙間に小径粉末が入り込み、より緻密な多孔質殻層を形成することができる。尚、粒径の異なる複数種を併用する場合、小径粉末を大径粉末に対して重量比で10分の1（10重量%）～20分の1（5重量%）程度にすることが適当である。

（セラミックス中空粒子複合材料）

本発明のセラミックス中空粒子含有複合材料では、上記のセラミックス中空粒子を、適当な母材に分散したものである。

母材は用途に応じて選択可能であり、樹脂や金属を適宜選択できる。樹脂は熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の何れも使用可能である。金属は、制限されるものではないが、アルミニウムや銅、鉄、錫、亜鉛あるいはこれらの合金等が一般的である。また、セラミックス中空粒子と母材との比率も制限されるものではなく、用途に応じて適宜選択できるが、セラミックス中空粒子の充填率としては50～80体積%が一般的である。

本発明のセラミックス中空粒子含有複合材料の製造方法には制限が無く、従来と同様にして金型にセラミックス中空粒子を充填し、そこへ熔融した樹脂や金属を注入し、冷却することにより得られる。但し、母材に金属を用いる場合には、両者の比重の違いからセラミックス中空粒子が金属融液の液面付近に偏在し易いことから、本出願人による特開2001-348633号公報に記載の方法を用いることが好ましい。

即ち、上方が開口した容器本体と、中央に真空引きや圧縮気体の供給を行う操作孔を具備し、容器本体の開口部分を密閉する蓋部とから構成される成形型を用い、先ず、容器本体にセラミックス中空粒子を所定量充填し、その上面を耐熱フィルタで覆い、耐熱フィルタを固定した後、耐熱フィルタの上に母材となる金属を載置して蓋部を被せる。次いで、操作孔を通じて容器内を真空引きして不要な空気を排除した後、容器本体を加熱して金属を溶融させる。その後、操作孔を通じて不活性ガスを導入し、溶融した金属の上面を所定圧力で所定時間加圧する。これにより、溶融した金属が耐熱フィルタを通過してセラミックス中空粒子の隙間に浸透する。そして、容器本体を金属の固化温度以下に急激に冷却することにより、セラミックス中空粒子が均一に分散したセラミックス中空粒子含有複合材料が得られる。

(摺動部材)

上記した本発明のセラミックス中空粒子含有複合材料は、表層部に存在するセラミックス中空粒子が摩擦係数を下げることから、特に摺動部材用の材料として好適である。しかも、上記の如くセラミックス中空粒子を形成する多孔質殻層が厚く、高強度であることから、本発明のセラミックス中空粒子含有複合材料からなる摺動部材は耐久性に優れたものとなる。

尚、摺動部材の種類は制限されるものではなく、例えば、アルミニウム合金にアルミナ中空粒子、必要に応じて金属繊維やセラミックス繊維等の補強繊維を配合した複合材料を用いて、エンジン用シリンダーやピストンとすることができる。その他にも、ブレーキパッド等に適用できる。

<実施例>

以下に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

[試験－１]

メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン(株)製AM-15F）に、平均粒径10 μ mに分級されたポリメチルメタクリレート粉末と、平均粒径0.2 μ

mに分級されたアルミナ粉末とを等重量ずつ、さらに平均粒径 $0.011\mu\text{m}$ に分級されたシリカ粉末をアルミナ粉末の5重量%の重量比となるように投入し、チャンバを 2500rpm で、30分間回転させた。そして、得られた前駆体を 700°C に加熱された電気炉に入れてポリメチルメタクリレート进行ガス化させ、引き続き約 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 1600°C まで昇温した後、 1600°C にて3時間保持し、次いで $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の降温速度で室温まで冷却した。

生成物を電子顕微鏡で観察したところ、粒径が $10\sim100\mu\text{m}$ で、厚さ $2\sim51\mu\text{m}$ の多孔質殻層からなる真球に近い中空粒子(Al_2O_3 95重量%— SiO_2 5重量%)が得られた。

そして、得られた中空粒子について、図3に示す測定装置20を用いて多孔質殻層の破断強度を測定した。図示される測定装置20は、台座21の所定位置に中空粒子30を1個装填し、この中空粒子30に直径 2mm の六角形の平面を有する六角レンチ22を載置し、六角レンチ22に接続するプッシュプルゲージ23により $2\mu\text{m}/\text{秒}$ の荷重で垂直方向に加圧する構成となっており、中空粒子30が破壊したときの荷重を破断強度として求めた。結果を図4に本発明品として示す。

また、比較のために、下記に示す組成及び粒径を有するアルミナバブル(昭和電工(株)製)、フライアッシュ(Microsphere社製「TV09」)及びシラスバブルン(宇部興産(株)製「テラバブルンA」)について、同様にして破断強度を測定した。結果を図4に示す。

		アルミナバブル	フライアッシュ	シラスバブルン
粒径(μm)		400~1600	100~200	10~100
組成	Al_2O_3	99.1	54	15
	SiO_2	0.6	36	80
	他成分	0.3	10	5

注) 組成の単位は重量%

図 4 から、本発明品は破断強度が 5×10^4 MP 以上の高強度を有しているのに対し、他の中空粒子では最大でもフライアッシュの 4×10^3 MPa であり、ほぼ 10 分の 1 の強度しか無いことがわかる。

〔試験－２〕

試験－１で作製した各中空粒子を用い、以下に示すように複合体を作製して耐摩耗性を評価した。

まず、中空粒子を、直径 10 mm、深さ 20 mm の円筒状のキャビティを有する金型に充填し、そこへアルミニウム合金の溶湯を注入して直径 10 mm、高さ 20 mm の円筒状の複合体を得た。次いで、図 5 に示すように、この複合体 50 をエポキシ樹脂 40 内に垂直に固定して乾燥させ、試験片を作製した。尚、試験片の寸法は、図示のように、エポキシ樹脂 40 部分が $25\text{ mm} \times 45\text{ mm} \times 16\text{ mm}$ であり、その中央部に複合体 50 の先端 51 が突出した形状を呈する。

作製した試験片について、図 5 に示す方法にて耐摩耗性を評価した。即ち、複合体 50 の先端 51 に、円周面に研磨紙を貼着した研磨輪 60 を 500 gf の負荷をかけて押し付け、研磨輪 60 を 30 mm のストロークで水平方向に往復動させた。そして、100 回、500 回及び 1000 回往復動させた後に試験片の重量を測定して摩耗による減量を求め、初期重量からの減量率を求めた。結果を図 7 に示す。

また、比較のために、アルミニウム合金のみ（図 7 の中空粒子無添加）の試験片についても同様の摩耗試験を行った。

図 7 から、本発明品は摩耗による減量が少なく、耐摩耗性が長期にわたり維持できることがわかる。

以上、本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2003 年 3 月 20 日出願の日本特許出願（特願 2003－77971）及び 2003 年 3 月 20 日出願の日本特許出願（特願 2003－77972）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

以上説明したように、本発明によれば、セラミックス粉末同士の結合力が強く、均質で厚い多孔質殻層を有し、 $5 \times 10^4 \text{ MPa}$ 以上の破断強度を有する高強度のセラミック中空粒子が得られる。

また、高強度のセラミックス中空粒子含有複合材料、並びに耐摩耗性を長期にわたり維持できる摺動部材が得られる。

請 求 の 範 囲

1. セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層で形成される中空構造をなし、かつ平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ で、破断強度が $5 \times 10^4 \text{MPa}$ 以上であることを特徴とするセラミックス中空粒子。
2. 前記多孔質殻層の平均厚みが、 $2 \sim 60 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のセラミックス中空粒子。
3. 前記セラミックス粉末が、粒径及び／または種類の異なる粉末からなる混合粉末であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のセラミック中空粒子。
4. 母材中に、セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層で形成されるセラミックス中空粒子が分散したセラミックス中空粒子含有複合材料であって、
前記セラミックス中空粒子が、樹脂粉末を前記セラミックス粉末の一部が埋め込まれた状態で被覆してなる前駆体を焼結して得られた中空粒子であることを特徴とするセラミックス中空粒子含有複合材料。
5. 前記セラミックス中空粒子が、請求の範囲第1項～第3項の何れか1項に記載のセラミックス中空粒子であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載のセラミックス中空粒子含有複合材料。
6. 前記母材が金属であることを特徴とする請求の範囲第4項または第5項に記載のセラミックス中空粒子含有複合部材。
7. 請求の範囲第4項～第6項の何れか1項に記載のセラミックス中空粒子含有複合材料からなることを特徴とする摺動部材。

図 1

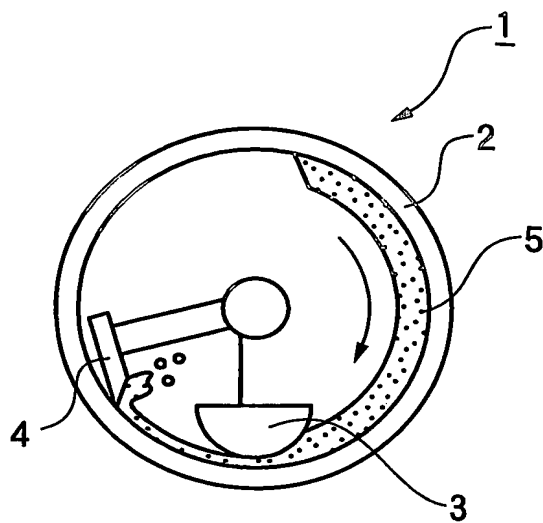


図 2

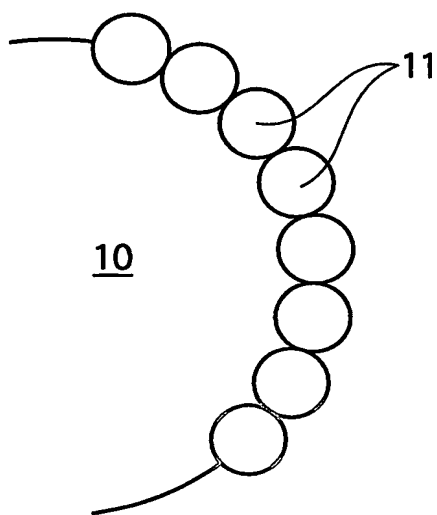


図 3

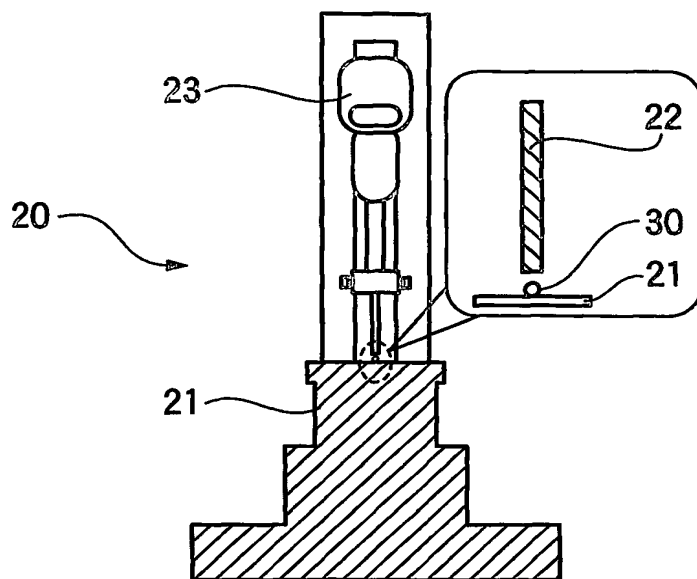


図 4

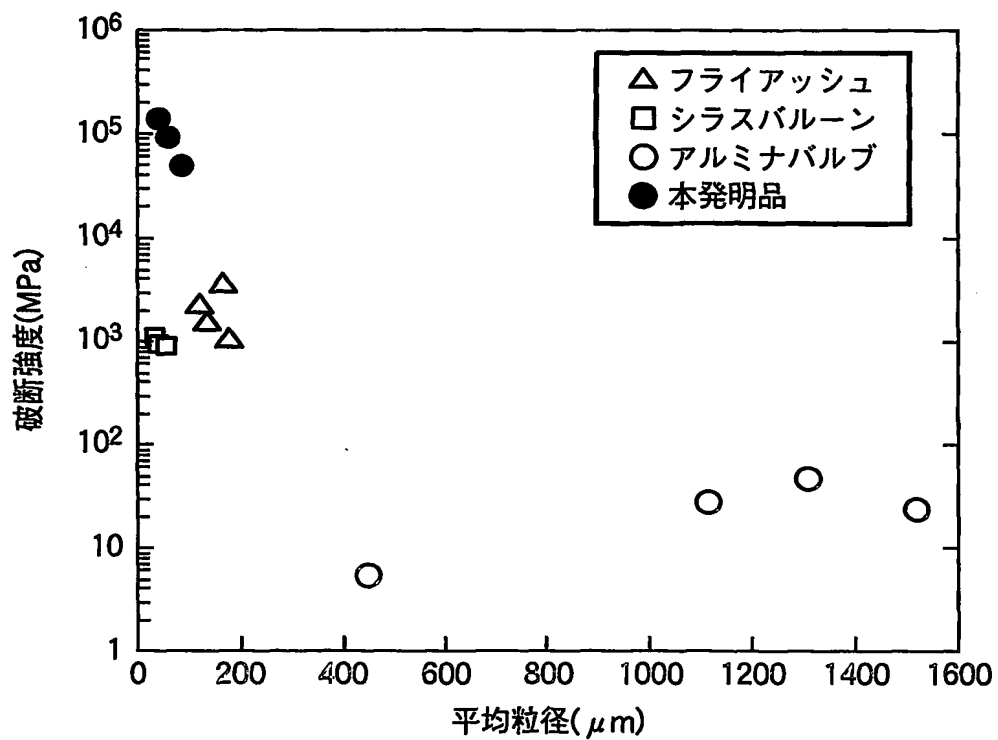


図 5

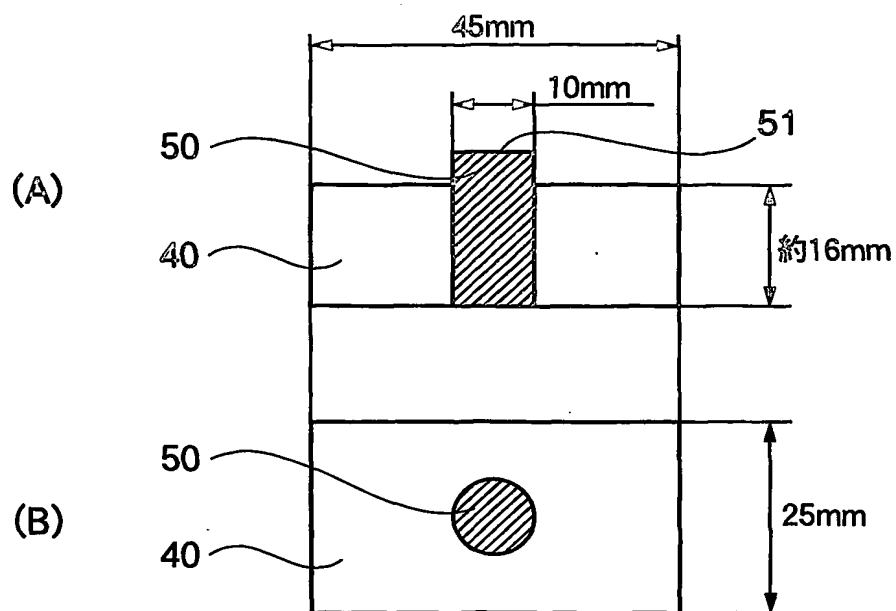


図 6

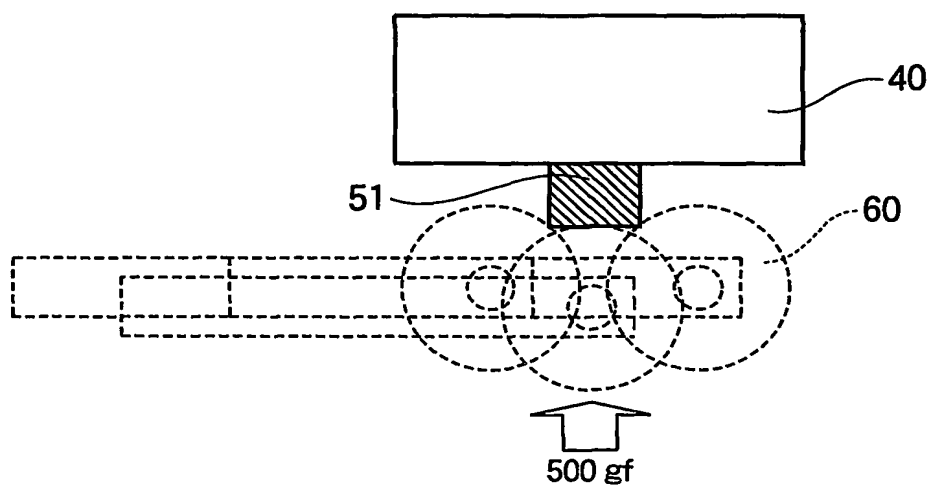


図 7

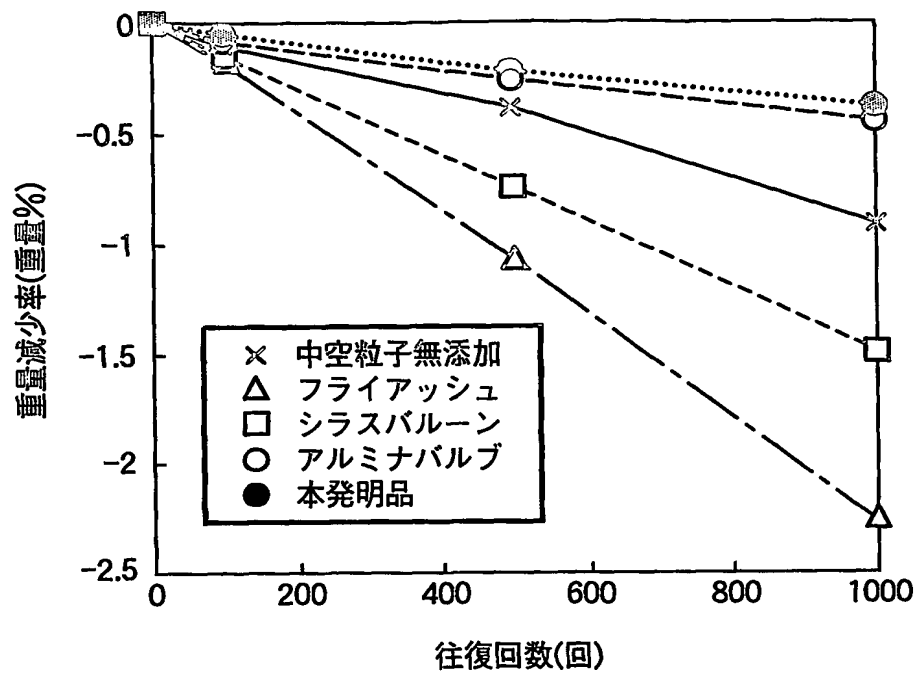
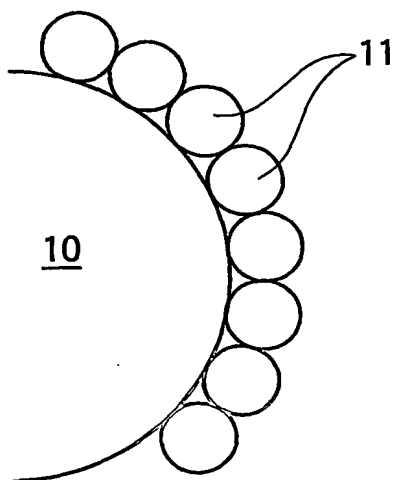


図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003663

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B38/00, B01J2/10, F16D69/02, C22C1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B38/00, B01J2/10, F16D69/02, C22C1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOISEasy

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Takayuki KATO et al., "Mechanofusion System ni yoru Alumina Chuku Ryushi no Chosei", The Ceramic Society of Japan, 2001 Nen Nen kai Koen Yokoshu, 21 March, 2001 (21.03.01), page 19	1-7
Y	JP 2000-211918 A (Yazaki Corp.), 02 August, 2000 (02.08.00), Page 2; Claims & US 6335052 B1	1-7
Y	JP 6-211578 A (Kazuko MORIYA), 02 August, 1994 (02.08.94), Full text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 June, 2004 (01.06.04)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003663

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-157158 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 03 June, 1994 (03.06.94), Page 2, column 1; Claims; lines 41 to 44 (Family: none)	1-7
Y	JP 2001-348633 A (Yazaki Corp.), 18 December, 2001 (18.12.01), Full text (Family: none)	1-7
E,X	JP 2003-160330 A (Yazaki Corp.), 03 June, 2003 (03.06.03), Page 2, column 1; Claims; Par. No. [0002]; Prior Art; page 3, column 4, Par. No. [0020]; examples to page 4, column 6, Par. No. [0030]; effect of the invention & EP 1143028 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B38/00, B01J2/10, F16D69/02, C22C1/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B38/00, B01J2/10, F16D69/02, C22C1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOISEasy

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	加藤孝幸ら, メカノフュージョンシステムによるアルミナ中空粒子の調整, 社団法人日本セラミックス協会2001年年会講演予稿集, 2001.03.21, 第19頁	1-7
Y	JP 2000-211918 A (矢崎総業株式会社), 2000.08.02, 第2頁【特許請求の範囲】 & US 6335052 B1	1-7
Y	JP 6-211578 A (守屋和子) 1994.08.02, 全体 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.06.2004

国際調査報告の発送日

22.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘

4T

8821

電話番号 03-3581-1101 内線 3464

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-157158 A (工業技術院長), 1994. 06. 03, 第2頁第1欄【特許請求の範囲】, 第41-44行 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2001-348633 A (矢崎総業株式会社), 2001. 12. 18, 全体 (ファミリーなし)	1-7
EX	JP 2003-160330 A (矢崎総業株式会社), 2003. 06. 03, 第2頁第1欄【特許請求の範囲】, 段落【0002】【従来の技術】, 第3頁第4欄段落【0020】【実施例】～第4頁第6欄段落【0030】【発明の効果】 EP 1143028 A1	1-7